

(5)



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B05D 3/00, 3/14, 3/06, C23C 16/48</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/24527</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Mai 2000 (04.05.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07942</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1999 (20.10.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 2178/98 28. Oktober 1998 (28.10.98) CH 2473/98 14. Dezember 1998 (14.12.98) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Michael [DE/DE]; Burgblick 3, D-79299 Wittnau (DE). KÖHLER, Manfred [DE/DE]; Kehlerstrasse 15, D-79108 Freiburg (DE). KUNZ, Martin [DE/DE]; Baslerstrasse 13/5, D-79588 Efringen-Kirchen (DE). MISEV, Ljubomir [CH/CH]; Rainweg 7, CH-4226 Breitenbach (CH).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ADHESIVE SURFACE COATINGS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HAFTFESTER OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing adhesive surface coatings on an inorganic or organic substrate, characterized by the following steps: a) subjecting the inorganic or organic substrate to low-temperature plasma discharge, corona discharge, high-energy UV radiation or electron emission, then disrupting the radiation or discharge, in a further step b) applying one or several photoinitiators, containing at least one ethylenically unsaturated group, under reduced or normal pressure on the inorganic or organic substrate and allowing it to react with the radical sites meanwhile formed, and c1) coating the substrate thus pre-coated with the photoinitiator with a composition containing at least one ethylenically unsaturated monomer or oligomer, and curing the coating by UV/VIS radiation or c2) depositing on the substrate thus pre-coated with the photoinitiator a metal, metalloid or metal oxide from the gaseous phase in the presence of UV light. The invention also relates to the use of photoinitiators having at least one ethylenically unsaturated group for producing such layers and the adhesive coatings as such.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hafter Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt a) auf das anorganische oder organische Substrat eine Niedertemperatur-Plasmaentladung, eine Corona-Entladung, energiereiche UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung einwirken lässt, anschliessend die Strahlung oder Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und c1) das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat mit einer Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, beschichtet und die Beschichtung mittels UV/VIS Strahlung härtet oder c2) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase in Gegenwart von UV-Licht abscheidet. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von Photoinitiatoren mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe zur Herstellung solcher Schichten sowie die hafter Beschichtungen selbst.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung hafter Oberflächenbeschichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gut haftender Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Substraten. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von Photoinitiatoren mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe zur Herstellung solcher Schichten sowie die hafteren Beschichtungen selbst.

Die Haftung von Lackierungen, Beschichtungen oder metallischen Schichten auf anorganischen oder organischen Substraten, insbesondere auf unpolaren Substraten wie Polyethylen, Polypropylen oder fluorhaltigen Polyolefinen, wie sie unter dem Handelsnamen Teflon® bekannt sind, ist häufig nicht ausreichend, so dass zusätzliche Beschichtungsmassnahmen getroffen werden müssen, um zu zufriedenstellenden Ergebnissen zu kommen. Eine Möglichkeit besteht darin, zunächst spezielle Grundierungslacke, sogenannte Primer, aufzubringen und auf diese dann erst die gewünschte Beschichtung aufzubringen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die zu beschichtenden Substrate einer Plasma- oder Coronabehandlung auszusetzen und danach zu beschichten, wobei dazwischen noch ein Pfropfprozess mit z. B. Acrylat Monomeren liegen kann (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307-1314 (1993)).

Die Erzeugung von Niedertemperatur-Plasmen und die plasmaunterstützte Abscheidung dünner organischer oder anorganischer Schichten sind seit längerem bekannt und beispielsweise von A. T. Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry" in "Technology and Application of Plasma Chemistry", herausgegeben von J. R. Holahan und A. T. Bell, Wiley, New York (1974) oder von H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1),1, (1983) beschrieben.

Es ist auch bekannt, dass beispielsweise Kunststoffoberflächen einer Plasmabehandlung unterzogen werden können und dadurch die nachfolgende Lackierung eine bessere Haftung zum Kunststoffsubstrat aufweist. H. J. Jacobasch et al. beschreiben dies in Farbe + Lack 99(7), 602-607 (1993) für Niedertemperatur-Plasmen unter Vakuumbedingungen und J. Friedrich et al. in Surf. Coat. Technol. 59, 371-6(1993) für Plasmen unter Vakuum bis zu Normaldruckbedingungen, wobei das Niedertemperatur-Plasma in eine Corona-Entladung übergeht.

Es wurde nun gefunden, dass man besonders gut haftende Beschichtungen mit photohärtbaren Lacken dadurch erreichen kann, dass man einen Photoinitiator, welcher mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweist auf das zu beschichtende Substrat aufpfropft, das derart gepfropfte Substrat mit einer photohärtbaren Lackschicht versieht und diese härtet. Die erhaltenen Beschichtungen weisen eine überraschend gute Haftung auf, die auch nach mehrtägiger Lagerung bzw. Belichtung am Sonnenlicht keine nennenswerte Verschlechterung aufweist.

Das Verfahren lässt sich einfach durchführen und erlaubt einen hohen Durchsatz pro Zeiteinheit, da keine langwierigen Trocknungsschritte oder langsamen Vernetzungsreaktionen notwendig sind. Das Verfahren ist besonders gut geeignet für Werkstücke, welche aus verschiedenen Kunststoffen und/oder Metallen bzw. Gläsern zusammengesetzt sind und daher ohne Vorbehandlung unterschiedliche Haftungen an den verschiedenen Teilen aufweisen würden, bzw. die bei einer herkömmlichen Primerbehandlung unterschiedliche Affinitäten zu dem Grundierungsmittel zeigen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hafter Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt

- a) auf das anorganische oder organische Substrat eine Niedertemperatur-Plasmaentladung, eine Corona-Entladung, energiereiche UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung einwirken lässt, anschliessend die Strahlung oder Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt
- b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und
- c1) das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat mit einer Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, beschichtet und die Beschichtung mittels UV/VIS Strahlung härtet oder
- c2) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase in Gegenwart von UV-Licht abscheidet.

Möglichkeiten Plasmen unter Vakuumbedingungen zu erhalten sind vielfach in der Literatur beschrieben worden. Die elektrische Energie kann dabei auf induktivem oder kapazitivem Wege eingekoppelt werden. Es kann sich um Gleichstrom oder Wechselstrom handeln,

wobei die Frequenz des Wechselstroms von wenigen kHz bis in den MHz- Bereich variieren kann. Eine Einspeisung im Mikrowellenbereich (GHz) ist ebenfalls möglich.

Die Prinzipien der Plasmaerzeugung und Aufrechterhaltung sind zum Beispiel in den vorstehend erwähnten Übersichtsartikeln von A. T. Bell und H. Suhr dargestellt.

Als primäre Plasmagase können beispielsweise He, Argon, Xenon, N₂, O₂, Wasserdampf oder Luft verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist an und für sich nicht empfindlich gegenüber der Einkopplung der elektrischen Energie.

Das Verfahren kann im Batch-Betrieb, beispielsweise in einer rotierenden Trommel oder bei Folien, Fasern oder Geweben im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Diese Verfahren sind bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

Das Verfahren ist auch unter Corona-Entladungsbedingungen durchführbar. Corona Entladungen werden unter Normaldruckbedingungen erzeugt, wobei als ionisiertes Gas am häufigsten Luft verwendet wird. Prinzipiell sind jedoch auch andere Gase möglich, wobei dann in einem abgeschlossenen System gearbeitet werden sollte, um atmosphärische Luft fernzuhalten. Eine andere Möglichkeit besteht darin Luft als Ionisierungsgas bei Corona Entladungen zu verwenden, so dass in einer nach aussen offenen Apparatur gearbeitet und zum Beispiel eine Folie zwischen den Entladungs-Elektroden kontinuierlich durchgezogen werden kann. Solche Prozessanordnungen sind bekannt und z. B. in J. Adhesion Sci. Technol. Vol 7, No. 10, 1105, (1993) beschrieben. Wenn ein Corona Entladung in einer offenen Apparatur eingesetzt wird, so wird bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet, was durch einen ausreichend grossen Inertgasfluss erreicht werden kann.

Das Verfahren ist auch unter Verwendung von energiereicher elektromagnetischer Strahlung zur Behandlung der Substrate im Vacuum oder unter Ausschluß von Sauerstoff durchführbar. Als energiereiche elektromagnetischer Strahlung kommt solche in Frage, die in der Lage ist, an der Oberfläche Radikale zu erzeugen. Beispiele sind kurzwellige UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Elektronenstrahlen zu nennen, wie sie bereits zur Härtung von Lacken und Farben und

Verklebung von Folien eingesetzt werden. Aber auch kurzwellige UV Strahlung (insbesondere Vakuum UV Strahlung), wie sie von handelsüblichen UV-Lampen oder von Excimer-Lampen erzeugt wird ist einsetzbar. Bevorzugt handelt es sich dabei um Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 300 nm, besonders bevorzugt kleiner 260 nm.

Neben konventionellen Lampen zur großflächigen Belichtung können auch Laser, die im entsprechenden Wellenlängenbereich arbeiten, zur punktuellen Belichtungen oder zur abbildenden "Beschreibung" der Oberfläche verwendet werden. Bei Verwendung von Masken oder schreibenden Laser können auch selektiv nur bestimmte Bereiche mit Photoinitiator beladen werden, was zu unterschiedlicher Benetzung und in einer anschließenden Beschichtung zu unterschiedlicher Haftung führt.

Die mit aufgefropftem Photoinitiator versehenen Substrate können auch bildmässig, durch Bestrahlung durch eine Maske oder unter Verwendung von Laserstrahlen, die über die Oberfläche bewegt werden, belichtet werden, wodurch es zu einer erneuten Oberflächenmodifikation kommt, jedoch nur in den belichteten Bereichen. Damit lassen sich zum Beispiel Muster mit unterschiedlicher Hydrophobie/Hydrophilie und/oder Metallisierung erzeugen. Wird die bildmässige Belichtung in Gegenwart einer strahlenhärtenden Formulierung durchgeführt, lassen sich Muster mit beispielsweise unterschiedlicher Haftung und/oder Klebrigkeit und/oder Farbe und/oder anderen, durch die Formulierung bedingten Eigenschaften erzeugen.

Das zu behandelnde anorganische oder organische Substrat kann in beliebiger fester Form vorliegen. Bevorzugt liegt das Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vor.

Bevorzugt ist das anorganische oder organische Substrat ein thermoplastisches, elastomeres, strukturvernetztes oder vernetztes Polymer, ein Metalloxid, ein Glas oder ein Metall.

Beispiele für thermoplastische, elastomere, strukturvernetzte oder vernetzte Polymere sind nachfolgend aufgeführt.

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cy-

cloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

- a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
 - b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
 3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und

Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder

Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylterephthalat, Polybutylterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll auch Papier als strukturvernetztes Polymer verstanden werden insbesondere in Kartonform, welcher noch zusätzlich mit beispielsweise Teflon® beschichtet sein kann. Derartige Substrate sind beispielsweise im Handel erhältlich.

Bevorzugt handelt es sich bei dem thermoplastischen, vernetzten oder strukturvernetzten Kunststoff um ein Polyolefin, Polyamid, Polyacrylat, Polycarbonat, Polystyrol oder um einen Acryl/Melamin-, Alkyd- oder Polyurethanlack.

Besonders bevorzugt ist Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid und Polyimid.

Die Kunststoffe können in Form von Folien, Spritzgussteilen, Extrusionswerkstücken, Fasern, Filzen oder Geweben vorliegen.

Als anorganische Substrate kommen vor allem Gläser, Metalloxide und Metalle in Betracht. Es kann sich dabei um Silikate und Halbmetall- oder Metalloxid Gläser handeln, die bevorzugt als Pulver mit mittleren Teilchendurchmessern von 10 nm bis 2000 µm vorliegen. Es kann sich sowohl um kompakte als auch poröse Teilchen handeln. Beispiele für Oxide und Silikate sind SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO, NiO, WO₃, Al₂O₃, La₂O₃, Silikagele, Tone und Zeolithe. Bevorzugte anorganische Substrate neben den Metallen sind Silicagele, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Glas und deren Gemische.

Zur Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren sind grundsätzlich alle Photoinitiatoren, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen, geeignet.

Als metallische Substrate kommen insbesondere Fe, Al, Ti, Ni, Mo, Cr oder Stahllegierungen in Betracht.

Bevorzugt ist der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I oder Ia



worin

(IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur ist,

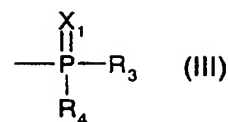
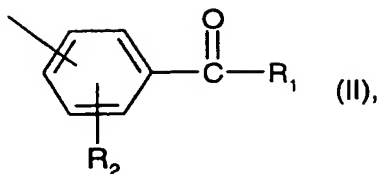
A für eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung steht,

(RG) mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeutet, und

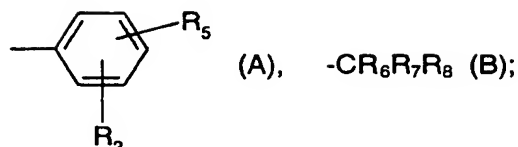
(RG') für einen zweiwertigen Rest, der mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder Ia, worin

(IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur der Formel (II) oder (III) ist



R₁ eine Gruppe (A), (B) oder (III) darstellt



R₂ für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen, die Gruppe (RG)-A- oder, falls R₁ für eine Gruppe (A) steht, zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R₂ zusammen auch für -S-

oder stehen können;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Phenyl oder Benzoyl ist, wobei die Reste Phenyl oder Benzoyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind;

R₅ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy oder die Gruppe (RG)-A- bedeutet;

R₆ OR₉ oder N(R₉)₂ ist oder für , ,

, oder SO₂R₉ steht;

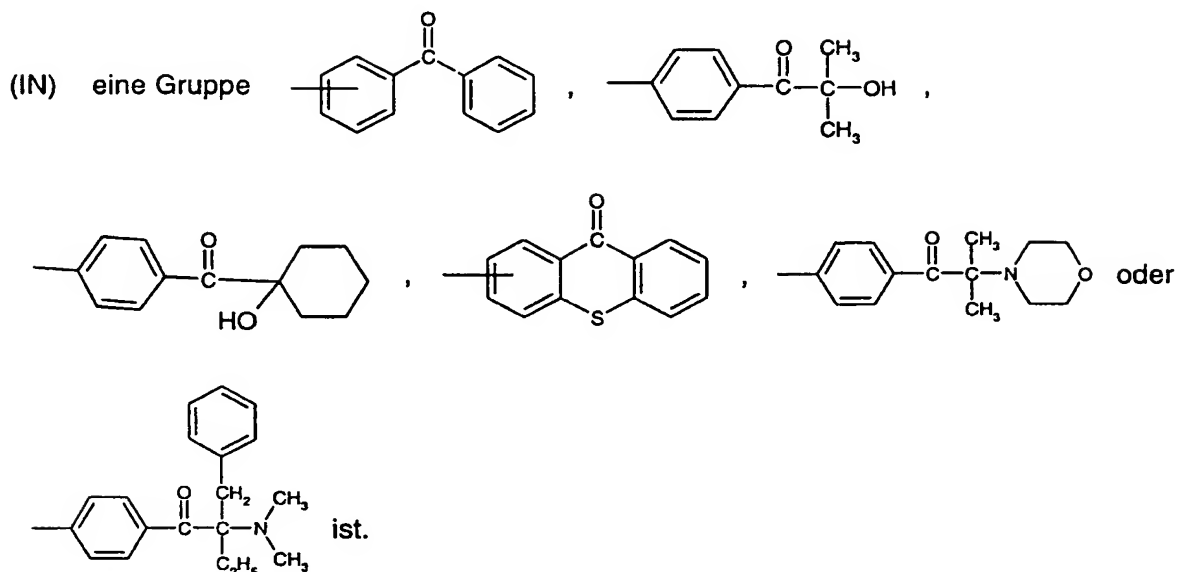
R₇ und R₈ jeweils unabhängig voneinander H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Phenyl, Benzyl oder zusammen C₂-C₆-Alkylen sind;

R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkanoyl ist;

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl ist; und

X₁ Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

Bevorzugt bedeutet in den Verbindungen der Formel I oder Ia



Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder Ia, worin

A für eine Spacergruppe $-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d$ steht;

X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, $-O-$, $-S-$, $-N(R_{10})-$, $-(CO)-$, $-(CO)O-$, $-(CO)N(R_{10})-$, $-O-(CO)-$, $-N(R_{10})-(CO)-$ oder $-N(R_{10})-(CO)O-$ stehen;

A_1 und A_2 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkylen, C_3 - C_{12} -Cycloalkylen, Phenylen, Phenylen- C_1 - C_4 -Alkylen oder C_1 - C_4 -Alkylen-Phenylen- C_1 - C_4 -Alkylen bedeuten;

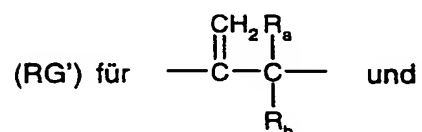
a, b, c und d unabhängig voneinander für die Zahlen 0 bis 4 stehen; und

R_{10} wie vorstehend definiert ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder Ia, worin A eine Spacergruppe $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d$ ist und X, Y, Z, a, b, c und d die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt in den Verbindungen der Formel I oder Ia stehen

(RG) für $R_c R_b C=CR_a-$,



R_a , R_b , R_c jeweils für H oder C_1 - C_6 Alkyl, insbesondere H oder CH_3 .

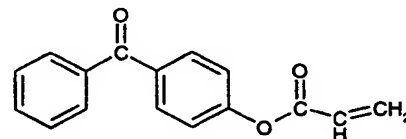
Die Herstellung solcher Photoiniatorverbindungen ist dem Fachmann geläufig und bereits in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben.

So lassen sich z.B. ungesättigte Gruppen enthaltende Verbindungen durch Umsetzung von 4-[2-Hydroxyethoxy]-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan (Irgacure® 2959, Ciba Spezialitäten-chemie) mit Isocyanaten enthaltend Acryloyl- oder Methacryloylgruppen oder anderen Acryloyl- oder Methacryloylgruppen enthaltenden Verbindungen herstellen, Vgl. z. B. US 4922004.

Den nachstehend angegebenen Publikationen sind konkrete Beispiele für geeignete Photoiniatorverbindungen mit ethylenisch ungesättigter Funktion, sowie deren Herstellung zu entnehmen:

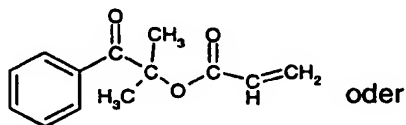
Ungesättigte Aceto- und Benzophenonderivate sind beispielsweise in US 3214492, US

3429852, US 3622848 und US 4304895 beschrieben, z.B.

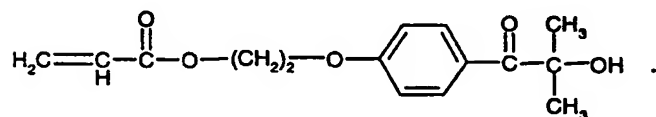


Copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Acetophenonverbindungen, sind beispielsweise

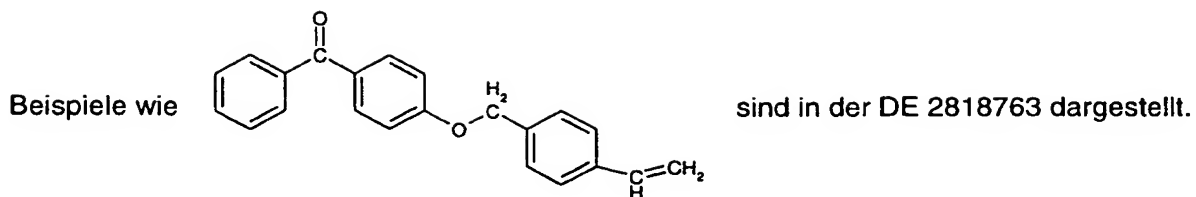
se US 4922004 zu entnehmen, z.B.



oder

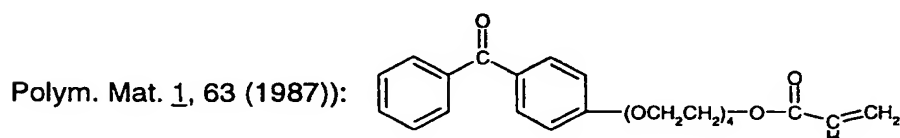


2-Acryloyl-thioxanthon ist in Eur. Polym. J. 23, 985 (1987) publiziert.

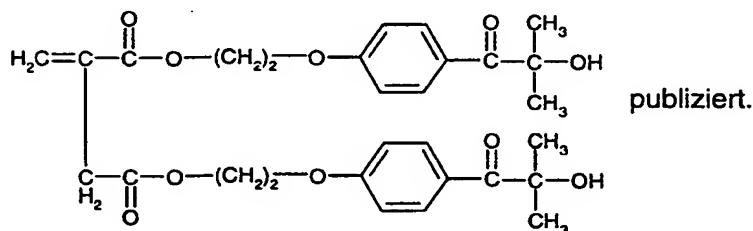


Weitere ungesättigte carbonatgruppenhaltige Photoinitiator-Verbindungen sind der EP 377191 zu entnehmen.

Uvecryl® P36, der Firma UCB, ist ein durch Ethylenoxideinheiten mit einer Acrylfunktion verbundenes Benzophenon (vgl. Technical Bulletin 2480/885 (1985) der Firma UCB oder New.

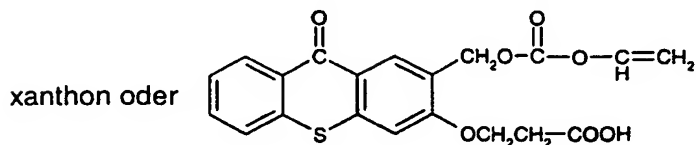


In Chem. Abstr. 128: 283649r ist



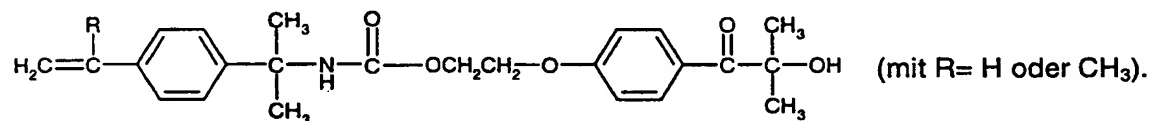
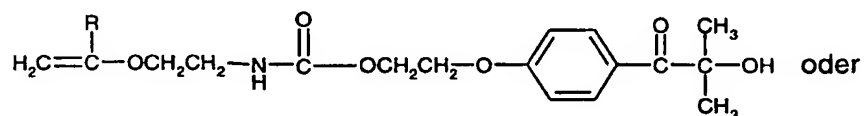
Der DE 19501025 sind weitere ethylenisch ungesättigte geeignete Photoinitiatorverbindungen zu entnehmen. Beispiele sind 4-Vinyloxycarbonyloxybenzophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxy-4'-chlorbenzophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxy-4'-methoxybenzophenon, N-Vinyloxycarbonyl-4-aminobenzophenon, Vinyloxycarbonyloxy-4'-fluorbenzophenon, 2-Vinyloxycarbonyloxy-4'-methoxybenzophenon, 2-Vinyloxycarbonyloxy-5-fluor-4'-chlorbenzophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxyacetophenon, 2-Vinyloxycarbonyloxyacetophenon, N-Vinyloxycarbonyl-4-aminoacetophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxybenzil, 4-Vinyloxycarbonyloxy-4'-methoxybenzil, Vinyloxycarbonylbenzoinether, 4-Methoxybenzoinvinylloxycarbonylether, Phenyl(2-vinyloxycarbonyloxy-2-propyl)-keton, (4-Isopropylphenyl)-(2-vinyloxycarbonyloxy-2-propyl)-keton, Phenyl-(1-vinyloxycarbonyloxy)-cyclohexylketon, 2-Vinyloxycarbonyloxy-9-fluoren, 2-(N-Vinyloxycarbonyl)-9-aminofluoren, 2-Vinyloxycarbonyloxymethylantrachinon, 2-(N-Vinyloxycar-

bonyl)-aminoanthrachinon, 2-Vinyloxycarbonyloxythioxanthon, 3-Vinyloxycarbonyloxythio-

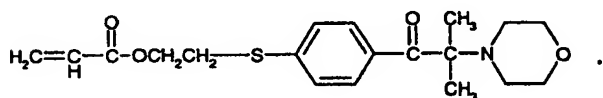
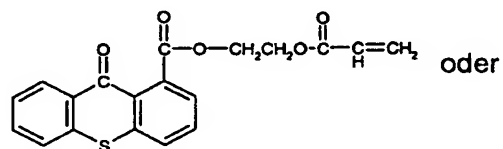


In US 4672079 ist unter anderem die Herstellung von 2-Hydroxy-2-methyl(4-vinylpropio-phenon), 2-hydroxy-2-methyl-p-(1-methylvinyl)propiophenon, p-Vinylbenzoylcyclohexanol, p-(1-methylvinyl)benzoyl-cyclohexanol offenbart.

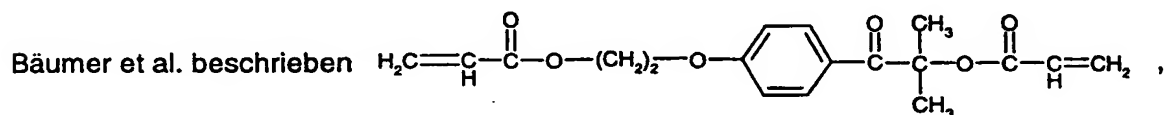
Geeignet sind auch die in JP Kokai Hei 2-292307 beschriebenen Umsetzungsprodukte aus 4[2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan (Irgacure® 2959, Ciba Spezialitäten-chemie) und Isocyanaten enthaltend Acryloyl oder Methacryloylgruppen, beispielsweise

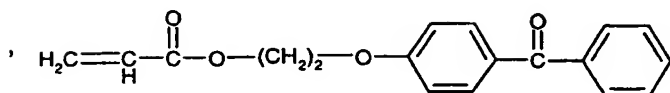
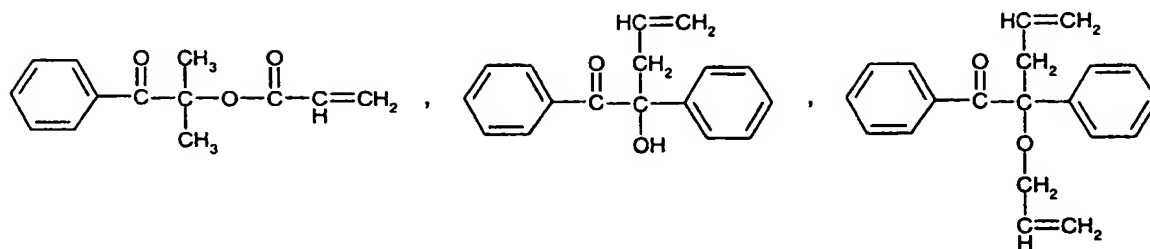


Weitere Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind

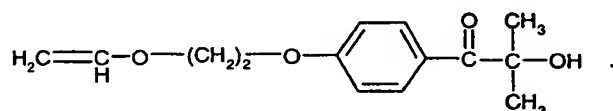


Die folgenden Beispiele sind in Radcure '86, Conference Proceedings, 4-43 bis 4-54 von W.





G. Wehner et al. berichten in Radtech '90 North America über



Die Bedeutung der Substituenten in den verschiedenen Resten ist nachstehend erläutert.

C₁-C₁₂-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise, C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkyl.

Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl insbesondere z.B. Methyl oder Butyl.

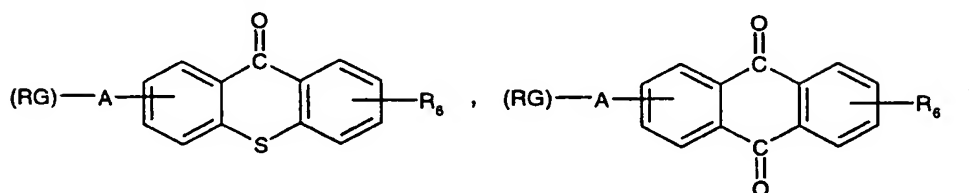
C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₄-Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. C₁-C₆-Alkyl-Substituenten für Benzoyl oder Phenyl sind, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Butyl.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

falls R₁ für eine Gruppe (A) steht, und zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R₂

zusammen auch für -S- oder stehen, so ergeben sich beispielsweise Strukturen

mit Thioxanthongrundkörper oder Anthrachinongrundkörper



C₁-C₆-Alkanoyl ist linear oder verzweigt und ist, zum Beispiel C₁-C₄-Alkanoyl. Beispiele sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Isobutanoyl, Pentanoyl oder Hexanoyl, vorzugsweise Acetyl.

C₁-C₄-Alkanoyl hat die vorstehend angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C₁-C₁₂-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₄-Alkoxy sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

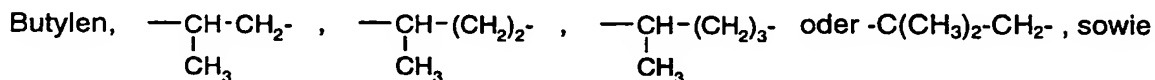
C₁-C₆-Alkylthio steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C₁-C₄-Alkylthio. Beispiele sind Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, Pentythio oder Hexylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, vorzugsweise Methylthio.

C₁-C₄-Alkylthio ist ebenfalls linear oder verzweigt und hat z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

Mit Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkoxy substituierte Reste Phenyl oder Benzoyl sind z.B. ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere zwei- oder

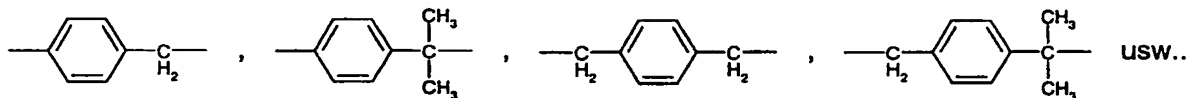
dreifach am Phenylring substituiert. Bevorzugt sind z.B. 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dichlorbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl oder 2,6-Dimethoxybenzoyl.

C₁-C₄-Alkylen und C₂-C₆-Alkylen sind lineares oder verzweigtes Alkylen, beispielsweise C₂-C₄-Alkylen, wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, iso-Butylen, tert-Butylen, Pentylen oder Hexylen. Bevorzugt ist C₁-C₄-Alkylen, z.B. Ethylen oder Butylen,




Methylen und Ethylen .

Phenylen-C₁-C₄-Alkylen steht für Phenylen, welches in einer Position des aromatischen Ringes mit C₁-C₄-Alkylen substituiert ist, während C₁-C₄-Alkylen-Phenylen-C₁-C₄-Alkylen für Phenylen steht, welches in zwei Positionen des Phenylenringes mit C₁-C₄-Alkylen substituiert ist. Die Alkylenreste sind dabei jeweils linear oder verzweigt und haben z.B. die vorstehend angegeben Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. Beispiele sind

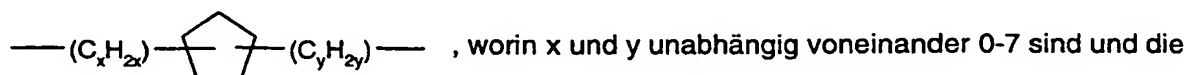


Die Alkylengruppen können jedoch ebenso an anderen Stellen des Phenylenringes positioniert sein, z.B. auch in 1,3-Stellung.

Cycloalkylen ist z.B. C₃-C₁₂-, C₃-C₈-Cycloalkylen, beispielsweise, Cyclopropylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclooctylen, Cyclododecylen, insbesondere Cyclopentylen und Cyclohexylen, vorzugsweise Cyclohexylen. C₃-C₁₂-Cycloalkylen steht jedoch ebenfalls

für strukturelle Einheiten wie $\text{---(C}_x\text{H}_{2x}\text{)---}$  $\text{---(C}_y\text{H}_{2y}\text{)---}$, worin x und y unabhängig

voneinander 0-6 bedeuten und die Summe von $x + y \leq 6$ ist, oder



Summe von $x+y \leq 7$ ist.

Phenylen bedeutet 1,4-, 1,2- oder 1,3-Phenylen, insbesondere 1,4-Phenylen.

C₂-C₁₂-Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt, sowie linear oder verzweigt sein und sind beispielsweise C₂-C₈-, C₂-C₆- oder C₂-C₄-Alkenyl. Beispiele sind Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl, 1-Octenyl, Decenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl.

Bilden R₇ und R₈ zusammen C₂-C₆-Alkylen, so stellen sie gemeinsam mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind einen C₃-C₇-Cycloalkylring dar. C₃-C₇-Cycloalkyl ist zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

R_cR_bC=CR_a- bedeutet z.B. -CH=CH₂ oder -C(CH₃)=CH₂, bevorzugt -CH=CH₂.

Die Photoinitiatoren können nach Abschalten der radikalbildenden Entladung oder Belichtung (Prozessschritt a)) zum Beispiel auf einer heizbaren Vorrichtung im Vakuum verdampft werden, so dass sie sich auf dem behandelten Werkstück niederschlagen und dort mit Radikalstellen reagieren. Die Verdampfung kann als Feststoff, Schmelze oder mit einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, wobei der Dampfdruck des Lösungsmittels bevorzugt nahe bei dem des Photoinitiators liegt.

Im Falle einer Corona Entladung unter atmosphärischen Bedingungen kann der Photoinitiator auch durch Aufsprühen aus einer Lösung aufgebracht werden. Vorzugsweise geschieht dies möglichst unmittelbar anschliessend an die Corona Entladung, beispielsweise bei einem kontinuierlichen Verfahren durch Düsen hinter der Entladungszone.

Im Anschluss an das Aufbringen des Photoinitiators kann das Werkstück gelagert werden oder direkt weiter verarbeitet werden, wobei eine strahlungshärtbare Lackschicht, enthaltend ethylenisch ungesättigte Bindungen, mittels bekannter Technologie aufgebracht wird. Dies kann mittels Giessen, Tauchen, Sprühen, Streichen, Rakeln, Walzen oder Schleudern geschehen.

Die ungesättigten Verbindungen der strahlungshärtbaren Lackzusammensetzung können eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Sie können

niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacryl-at, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halo-genstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat, Tris(hydroxyethyl) isocyanurat-triacrylat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Iso-pren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrit-tetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritocta-acylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacylat, Sorbittetra-methacrylat, Sor-

bitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Besonders bevorzugt wird als einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindung eine Acrylat- oder Methacrylatverbindung verwendet.

Ganz besonders bevorzugt sind mehrfach ungesättigte Acrylatverbindungen, wie sie vorstehend bereits aufgeführt wurden.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei welchem mindestens eines der ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren der strahlungshärtbaren Zusammensetzung ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles Acrylat oder Methacrylat ist.

Bevorzugt enthält die Zusammensetzung neben mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, mindestens einen weiteren Photoinitiator oder Coinitiator für die Härtung mit UV/VIS Strahlung.

Unter UV/VIS Strahlung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 450 nm verstanden werden. Bevorzugt ist der Bereich von 305 nm bis 450 nm. Geeignete Lampen sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich.

Als Photoinitiator in den strahlungshärtbaren Lacken können sowohl die Verbindungen der Formel I oder Ia verwendet werden als auch alle übrigen aus dem Stand der Technik bekannten Initiatoren.

Typische Beispiele sind nachstehend erwähnt, die sowohl einzeln als auch in Gemischen miteinander verwendet werden können. Zum Beispiel Benzophenone, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketone oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalate und Derivate davon, dimere Phenylglyoxalate, Monoacylphosphinoxide, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Ferroceniumverbindungen oder Titanocene, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolophenyl)-titan. Eine weitere Klasse geeigneter Photoinitiatoren ist die der Oximester. Beispielhaft sind folgende Verbindungen genannt: 1-(4-Phenylsulfanyl-phenyl)-butan-1,2-dion 2-oxim-O-benzoat, 1-(4-Phenylsulfanyl-phenyl)-octan-1,2-dion 2-oxim-O-benzoat, 1-(4-Phenylsulfanyl-

phenyl)-octan-1-on oxim-O-acetat, 1-(4-Phenylsulfanyl-phenyl)-butan-1-on oxim-O-acetat or 1-(4-Phenylsulfanyl-phenyl)-octan-1,2-dion 2-oxim-O-benzoat.

Als Coinitiatoren kommen zum Beispiel Sensibilisatoren in Frage, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern und dadurch eine Beschleunigung der Photopolymerisation bewirken. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Als Photosensibilisatoren können beispielsweise auch Amine betrachtet werden, wenn die erfindungsgemäss aufgepfropfte Photoinitiatorschicht aus einem Benzophenon oder Benzophenonderivat besteht.

Weitere Beispiele für Photosensibilisatoren sind

1. Thioxanthone

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)-thioxanthon, 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthone-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-polyethyleneglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-

N,N,N-trimethylbenzolzmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid Monohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolzmethanaminiumchlorid;

3. 3-Acyalkumarine

3-Benzoylkumarin, 3-Benzoyl-7-methoxykumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorokumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-kumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-kumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxykumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylamino-kumarin), 3-Isobutyrylkumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)-kumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminokumarin, 3-Isobutyryl-7-dimethylaminokumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 3-Benzoylbenzo[f]kumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylkumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxykumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)-thiazoline

3-Methyl-2-benzoylmethylene- β -naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylene-benzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen- β -naphthothiazolin;

5. Andere Carbonylverbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberone, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanone, α -(Para-dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-on oder 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid.

Neben diesen für die Lackhärtung wichtigen Additiven können noch weitere Additive in der strahlungshärtbaren Zusammensetzung enthalten sein, insbesondere Lichtschutzmittel.

Die Lacke können bei geeigneter Auswahl der Photoinitiatoren auch pigmentiert sein, dabei können sowohl Buntpigmente als auch Weisspigmente eingesetzt werden.

Die Lacke können in Schichtdicken von ca. 1 μ m bis ca 100 μ m aufgebracht werden, vorzugsweise von ca. 1 μ m bis 40 μ m. Im Bereich niedriger Schichtdicken < 5 μ m werden pigmentierte Lacke auch als Druckfarben bezeichnet.

Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw.

-butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2, 2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-

dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

Neben den vorstehend erwähnten Lichtschutzmittel sind auch weitere Stabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite geeignet.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Wird als fest haftende Schicht eine metallische, metalloxidische oder halbmetalloxidische Schicht aufgebracht, so handelt es sich bevorzugt um folgende Metalle: Gold, Silber, Chrom, Molybdän, Aluminium oder Kupfer, besonders bevorzugt Aluminium und Kupfer. Bevorzugt sind weiter folgende Halbmetall- und Metalloxide: Aluminiumoxid, Chromoxid, Eisenoxid, Kupferoxid und Siliziumoxid.

Die Metalle, Halbmetall- oder Metalloxide werden dabei unter Vakuumbedingungen verdampft und auf dem mit Photoinitiator vorbeschichteten Substrat in Gegenwart von UV-Licht abgeschieden. Die Tiegeltemperaturen für den Verdampfungsprozess hängen vom verwendeten Metall ab und betragen bevorzugt 300 bis 2000° C, besonders bevorzugt 800 bis 1800° C.

Die UV Strahlung während der Abscheidung kann beispielsweise durch einen anodischen Lichtbogen erzeugt werden.

Die metallisch beschichteten Substrate sind geeignet für Diffusionssperrschichten, elektromagnetische Abschirmungen oder sie bilden dekorative Elemente.

Bevorzugt wird der Prozessschritt a) mit einer Niedertemperatur-Plasmaentladung durchgeführt.

Das Verfahren kann in einem weiten Druckbereich ausgeführt werden, wobei sich die Entladungscharakteristik mit zunehmendem Druck vom reinen Niedertemperatur-Plasma in Richtung Corona Entladung verschiebt und schliesslich bei atmosphärischem Druck von ca. 1000-1100mbar in eine reine Corona Entladung übergeht.

Bevorzugt wird das Verfahren bei einem Prozessdruck von 10^{-6} mbar bis zu atmosphärischem Druck durchgeführt (1013 mbar), besonders bevorzugt im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} mbar als Plasmaverfahren und bei atmosphärischem Druck als Corona-Verfahren.

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass als Plasmagas ein Inertgas oder ein Gemisch eines Inertgases mit einem Reaktivgas verwendet wird.

Besonders bevorzugt werden He, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂ oder H₂O einzeln oder als Gemisch als Plasmagase verwendet.

Bevorzugt beträgt die Temperatur, bei welcher der Photoinitiator im Vakuum verdampft wird, zwischen 20°C und 250°C, besonders bevorzugt 40° C bis 150° C.

Bevorzugt weist die abgeschiedene Photoinitiatorschicht die Dicke von einer monomolekularen Schicht bis zu 100 nm auf, besonders bevorzugt 10 nm bis 60 nm.

Bevorzugt erfolgt die Plasmabehandlung des anorganischen oder organischen Substrats a) von 1 s bis 300 s, besonders bevorzugt 10 s bis 200 s.

Die Abscheidung des Photoinitiators im Prozessschritt b) erfolgt im Vakuum bevorzugt von

1 s bis 10 Minuten.

Wird eine Corona-Entladung durchgeführt, so wird bevorzugt eine Lösung oder Schmelze des Photoinitiators direkt im Anschluss an die Entladungszone aufgesprüht. Die Corona Entladung kann auch unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Ist das Substrat mit einer Plasma- oder Corona-Entladung oder durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung vorbehandelt worden, so hängt die Weiterverarbeitungszeit von der Lebensdauer der gebildeten Radikale auf der Oberfläche ab. Grundsätzlich gilt, dass es vorteilhaft ist so rasch wie möglich den Photoinitiator aufzubringen, da am Anfang eine hohe Zahl reaktiver Radikale an der Oberfläche für die Pfropfreaktion vorliegen. Für viele Zwecke kann es aber auch akzeptabel sein, den Reaktionsschritt b) mit einer zeitlichen Verzögerung durchzuführen. Bevorzugt jedoch wird der Verfahrensschritt b) unmittelbar oder innerhalb von 10 Stunden nach dem Verfahrensschritt a) durchgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Photoinitiatoren, enthaltend eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen, zur Herstellung hafter Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt

- a) auf das anorganische oder organische Substrat eine Niedertemperatur-Plasmaentladung, eine Corona-Entladung, energiereiche UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung einwirken lässt, anschliessend die Strahlung oder Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt
- b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und
- c1) das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat mit einer Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, beschichtet und die Beschichtung mittels UV/VIS Strahlung härtet oder
- c2) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase in Gegenwart von UV-Licht abscheidet.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind haftere Beschichtungen, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

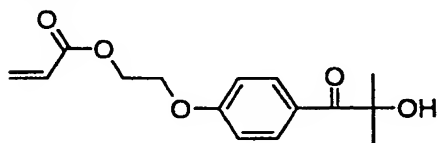
Derartige haftfeste Beschichtungen sind sowohl als Schutzschichten oder Überzugsmittel von Bedeutung, wobei diese noch zusätzlich pigmentiert sein können, als auch für abbildende Beschichtungen, wie zum Beispiel in der Resisttechnologie.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Die Plasmabehandlung erfolgt in einem handelsüblichen Parallelplattenreaktor bei 40 kHz. Als Substrat wird eine 3 mm dicke Serien-Kunststoffbauteile aus PP/EPDM verwendet, dessen eine Hälfte hart und die andere weich modifiziert ist.

Ein solches Substrat wird bei $3 \cdot 10^{-2}$ mbar für 20 Sekunden einem Argon Plasma, ein weiteres Substrat einem Argon/O₂ Plasma (75/25) unterzogen, wobei die Substrate jeweils auf einem Halter so angeordnet sind, dass nur eine Seite dem Plasma ausgesetzt wird. Das Plasma wird abgeschaltet und der Druck auf $2 \cdot 10^{-4}$ mbar abgesenkt. In der Plasmakammer wird in einem heizbaren Tiegel der Photoinitiator der nachstehend aufgeführten Strukturformel



bei 50-52° C in 180 Sekunden verdampft, wobei eine Schichtdicke von ca. 30 nm erreicht wird. Die Dickenmessung erfolgt mittels eines handelsüblichen Schwingquarzes.

Das so vorbeschichtete Substrat wird in eine strahlungshärtbare Epoxyacrylat-Zusammensetzung aus 89% Ebecryl® 604 (UCB), 10% SR® 344 (Sartomer), 1% Ebecryl® 350 (UCB) und 2% Darocur® 1173 (Ciba Spezialitätenchemie) getaucht.

Die getauchten Proben werden in einem Prozessor der Fa. AETEK mit zwei 80W/cm² Quecksilbermitteldruck-Lampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 3m/min nacheinander beidseitig gehärtet.

Die Haftfestigkeit wird mittels Gitterschnitt und Klebebandabriss bestimmt.

Bei beiden Proben erfolgt an der Unterseite, die keine Photoinitiatorschicht aufweist ein vollständiger Abriss der Lackierung.

Auf der mit Photoinitiator vorbehandelten Seite werden nur minimale Splitter an den Kreuzschnitten abgelöst, die Haftung auf dem weichen und harten Segment der Proben ist gleich gut. Die Probe, welche einem Argon/O₂ Plasma unterzogen wurde, weist ein leicht besseres Haftungsergebnis auf.

Nach 10 Tagen Belichtung am Sonnenlicht bleiben die hervorragenden Haftwerte erhalten.

Beispiel 2

Als Substrat wird eine 1mm dicke Teflon® Folie verwendet. Plasmabedingungen und Photoinitiator entsprechen Beispiel 1. Die Lackzusammensetzung aus Beispiel 1 wird in 30µm Dicke aufgetragen.

Bei beiden Proben erfolgt an der Unterseite, die keine Photoinitiatorschicht aufweist ein vollständiger Abriss der Lackierung.

Auf der mit Photoinitiator vorbehandelten Seite werden nur minimale Splitter an den Kreuzungsschnitten abgelöst, die Haftung ist ausgezeichnet. Die Probe, welche einem Argon/O₂ Plasma unterzogen wurde, weist ein leicht besseres Haftungsergebnis auf.

Beispiel 3 Kupferbeschichtung auf PTFE

Als Substrat wird eine 5mm dicke Teflon® Folie verwendet. Plasmabedingungen und Photoinitiator entsprechen Beispiel 1

Nach Auftrag der Photoinitiatorschicht wird im selben Reaktor eine Cu-Schicht in einem anodischen Lichtbogenverfahren (VALICO-Verfahren) bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar abgeschieden. Die Tiegeltemperatur beträgt 1500-1600° C. Innerhalb einer Minute wird dabei eine Schicht von 1µm Schichtdicke abgeschieden.

Die Kupferschicht lässt sich vom Substrat durch einen Abrisstest mittels Klebeband nicht mehr ablösen.

Beispiel 4. Vorbehandlung mit Vakuum UV.

In einer Vakuumkammer werden unterschiedliche Polymerfolien mit kurzwelligem UV Licht mit einer Wellenlänge von 172 nm während 2 Minuten bestrahlt. Zur Bestrahlung wird eine Excimerlampe (Excivac® der Fa. Heraeus Nobellight, Kleinostheim) verwendet und der Druck in der Kammer beträgt $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Bei der Belichtung mit der Excimerstrahlung wird eine Hälfte der Folie mit einer Aluminiumfolie beidseitig bedeckt, so daß dort keine Radikale erzeugt werden. Nach der Beendigung der Belichtung wird der Druck auf $8 \cdot 10^{-4}$ mbar abgesenkt und in einem heizbaren Tiegel der Photoinitiator aus Beispiel 1 bei einer Temperatur von bis zu 120 °C während 2 Minuten verdampft.

Die beschichteten Substrate werden mit der strahlungshärtbaren Formulierung aus Beispiel 1 mittels Pinselauftrag beschichtet. Diese Proben werden in einem Prozessor der Fa. AETEK mit zwei 80 W/cm^2 Quecksilbermitteldruck-Lampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min. gehärtet. Die Haftfestigkeit wird mittels Gitterschnitt bestimmt.

Im Falle einer Polypropylenfolie als Substrat wird auf dem belichteten und bedampften Bereich eine leicht erhöhte Haftung des Lackfilms erzielt, während auf der unbelichteten und unbedampften Seite keine Haftung erzielt wird. Ebenfalls keine Haftung wird auf Folien erreicht, die nur belichtet werden.

Im Falle einer Polyesterfolie (Mylar® DuPont, 100 µm) als Substrat wird auf dem belichteten und bedampften Bereich eine sehr gute Haftung des Lackfilms erzielt (die Schicht lässt sich nicht mehr abtrennen), während auf dem unbehandelten Bereich der Lack einfach abgezogen werden kann. Auf nur belichteten Filmen wird eine unwesentlich erhöhte Haftung erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung haftfester Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt
 - a) auf das anorganische oder organische Substrat eine Niedertemperatur-Plasmaentladung, eine Corona-Entladung, energiereiche UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung einwirken lässt, anschliessend die Strahlung oder Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt
 - b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und
 - c1) das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat mit einer Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, beschichtet und die Beschichtung mittels UV/VIS Strahlung härtet oder
 - c2) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase in Gegenwart von UV-Licht abscheidet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische oder organische Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische oder organische Substrat ein thermoplastisches, elastomeres, strukturvernetztes oder vernetztes Polymer, ein Metalloxid, ein Glas oder ein Metall ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I oder Ia ist



worin

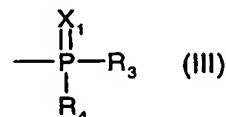
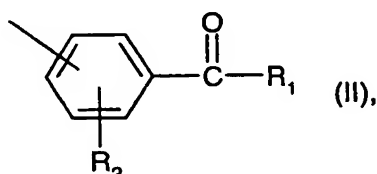
(IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur ist,

A für eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung steht,

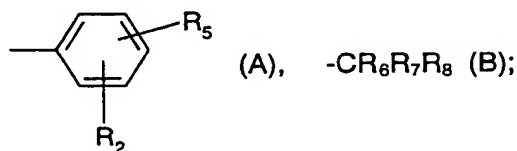
(RG) mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeutet, und

(RG') für einen zweiwertigen Rest, der mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, steht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia (IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur der Formel (II) oder (III) ist



R₁ eine Gruppe (A), (B) oder (III) darstellt



R₂ für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen, die Gruppe (RG)-A- oder, falls R₁ für eine Gruppe (A) steht, zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R₂ zusammen auch für -S-

oder stehen können;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Phenyl oder Benzoyl ist, wobei die Reste Phenyl oder Benzoyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind;

R₅ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy oder die Gruppe (RG)-A- bedeutet;

R₆ OR₉ oder N(R₉)₂ ist oder für , ,

, oder SO₂R₉ steht;

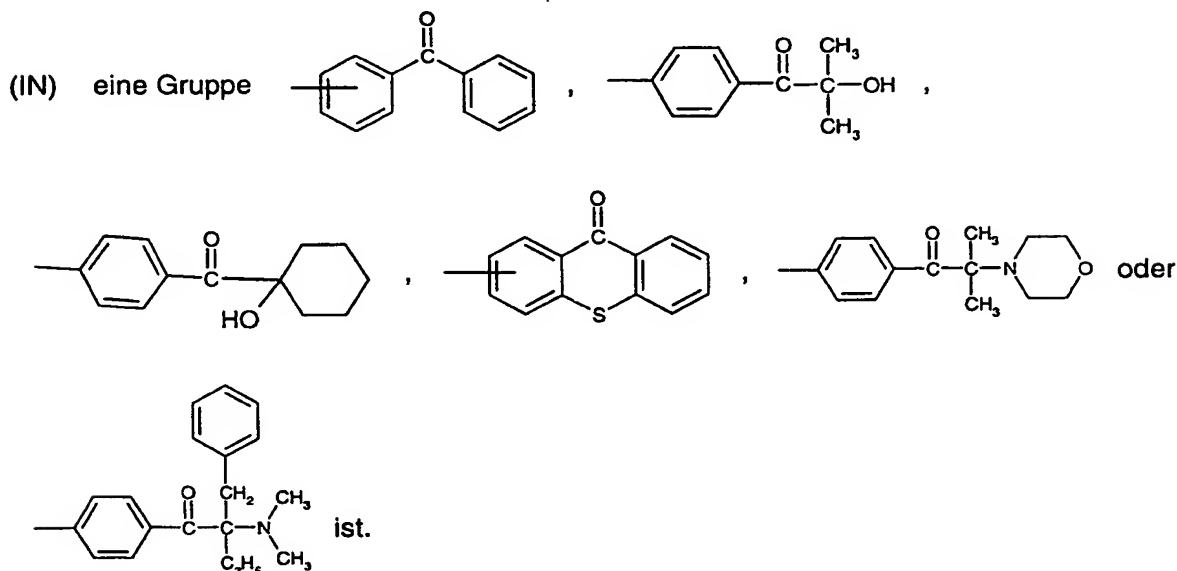
R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Phenyl, Benzyl oder zusammen C_2 - C_6 -Alkylen sind;

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkanoyl ist;

R_{10} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl ist; und

X_1 Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

6. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia



7. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia

A für eine Spacergruppe $-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d$ steht;

X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, $-O-$, $-S-$, $-N(R_{10})-$, $-(CO)-$, $-(CO)O-$, $-(CO)N(R_{10})-$, $-O-(CO)-$, $-N(R_{10})-(CO)-$ oder $-N(R_{10})-(CO)O-$ stehen;

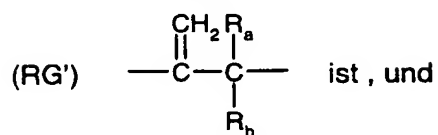
A_1 und A_2 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkylen, C_3 - C_{12} -Cycloalkylen, Phenylen, Phenylen- C_1 - C_4 -Alkylen oder C_1 - C_4 -Alkylen-Phenylen- C_1 - C_4 -Alkylen bedeuten;

a, b, c und d unabhängig voneinander für die Zahlen 0 bis 4 stehen; und

R_{10} wie vorstehend definiert ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia A eine Spacergruppe $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d$ ist, worin X, Y, Z, a, b, c und d die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia (RG) für $R_cR_bC=CR_a$ - steht,



R_a, R_b, R_c jeweils H oder C_1 - C_6 Alkyl, insbesondere H oder CH_3 , bedeuten.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren der Zusammensetzung ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles Acrylat oder Methacrylat ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, mindestens einen weiteren Photoinitiator oder Coinitiator für die Härtung mit UV/VIS Strahlung enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozessdruck von 10^{-6} mbar bis atmosphärischem Druck beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas ein Inertgas oder ein Gemisch eines Inertgases mit einem Reaktivgas verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass N_2 , He, Ar, Kr, Xe, O_2 oder H_2O einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei welcher der Photoinitiator verdampft wird, zwischen 20°C und 250°C beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die abgeschiedene Photoinitiatorschicht oder die Metallschicht die Dicke von einer monomolekularen Schicht bis zu 100 nm aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung a) von 1 s bis 300 s erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des Photo-initiators b) von 1 s bis 10 Min. erfolgt

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt b) unmittelbar oder innerhalb von 10 Stunden nach dem Verfahrensschritt a) durchgeführt wird.

20. Verwendung von Photoinitiatoren, enthaltend eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen, zur Herstellung hafter Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt a) auf das anorganische oder organische Substrat eine Niedertemperatur-Plasmaentladung, eine Corona-Entladung, energiereiche UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung einwirken lässt, anschliessend die Strahlung oder Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und c1) das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat mit einer Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, beschichtet und die Beschichtung mittels UV/VIS Strahlung härtet oder c2) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase in Gegenwart von UV-Licht abscheidet.

21. Haftfeste Beschichtungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäss Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/07942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D3/00 B05D3/14 B05D3/06 C23C16/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 575 798 A (FUJI POLYMERTECH CO LTD) 29 December 1993 (1993-12-29) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2000

Date of mailing of the international search report

08/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0575798 A	29-12-1993	JP 2837031 B	14-12-1998
		JP 6005150 A	14-01-1994
		JP 2837043 B	14-12-1998
		JP 6187871 A	08-07-1994
		DE 69314997 D	11-12-1997
		DE 69314997 T	05-03-1998
		US 5439545 A	08-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Antrags Aktenzeichen

PCT/EP 99/07942

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B05D3/00 B05D3/14 B05D3/06 C23C16/48

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 575 798 A (FUJI POLYMERTech CO LTD) 29. Dezember 1993 (1993-12-29) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/07942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0575798 A	29-12-1993	JP 2837031 B	14-12-1998
		JP 6005150 A	14-01-1994
		JP 2837043 B	14-12-1998
		JP 6187871 A	08-07-1994
		DE 69314997 D	11-12-1997
		DE 69314997 T	05-03-1998
		US 5439545 A	08-08-1995